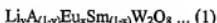


Partial English Translation of Japanese Patent Laying-Open No. 2004-359842

[0014]

[MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS AND EMBODIMENTS OF THE INVENTION]

The present inventor earnestly conducted studies in order to solve the problems described above, and found that a red light emitting phosphor which emits light when excited with light of a wavelength of 350 to 420 nm and which is represented by the following composition formula (1):

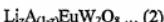


(where A is at least one selected from the group consisting of Na, K, Rb, and Cs, x is a positive number satisfying the relation of  $0.8 \leq x < 1$ , and y is a positive number satisfying the relation of  $0.4 \leq y \leq 1$ )

exhibits high emission intensity at a wavelength of 400 to 410 nm that was conventionally unattainable, and that the red light emitting phosphor with x in the above composition formula (1) being a positive number satisfying the relation of  $0.95 \leq x < 1$  exhibits high emission intensity at a wavelength of 400 to 410 nm that was conventionally unattainable and exhibits emission intensity equal to or higher than that of a conventional phosphor for excitation light of a wavelength of 350 to 420 nm, thus being able to emit red light stably with high intensity over a wide range of wavelengths from long-wavelength ultraviolet light to short-wavelength visible light.

[0015]

The present inventor also found that a red light emitting phosphor which emits light when excited with light of a wavelength of 350 to 420 nm and which is represented by the following composition formula (2):



(where A is at least one selected from the group consisting of Na, K, Rb, and Cs, and z is a positive number satisfying the relation of  $0.7 \leq z < 1$ )

exhibits high emission intensity at a wavelength of 400 to 410 nm that was conventionally unattainable, and exhibits emission intensity higher than that of a conventional phosphor for excitation light of a wavelength of 350 to 420 nm, thus being able to emit red light stably with high intensity over a wide range of wavelengths from long-wavelength ultraviolet light to short-wavelength visible light.

[0016]

In addition, the present inventor also found that a light emitting device for displaying a red color using such red light emitting phosphors or a light emitting device for displaying a white color or an intermediate color when used in conjunction with a green light emitting phosphor and a blue light emitting phosphor emits light at high luminance, and is particularly effective as a light emitting device including an element having a light emitting wavelength at which external quantum efficiency has the highest value in a range of 400 to 410 nm, particularly around 405 nm, such as an InGaN-based element. Further, the present inventor found that the red light emitting phosphor represented by the above composition formula (1) with x in the formula being a positive number satisfying the relation of  $0.95 \leq x < 1$  or the red light emitting phosphor represented by the above composition formula (2) exhibits high emission intensity for an excitation wavelength over a wide range of 350 to 420 nm, and is thus insusceptible to variation in wavelength of excitation light due to individual difference among light emitting devices. The present inventor therefore found that, when a white color or an intermediate color is displayed through light emission of the phosphor by light received from a semiconductor light emitting element which emits light of the above wavelength when used in conjunction with a green light emitting phosphor and a blue light emitting phosphor, a subtle color tone can be displayed more accurately with good reproducibility at high luminance, and thus completed the present invention.

## RED LIGHT-EMITTING PHOSPHOR AND LIGHT-EMITTING DEVICE

Publication number: JP2004359842 (A)

Also published as:

Publication date: 2004-12-24

JP4238980 (B2)

Inventor(s): ODAKI TSUTOMU +

Applicant(s): FINE RUBBER KENKYUSHO KK +

Classification:

- international: C09K11/78; C09K11/08; H01L33/00; C09K11/77; C09K11/08; H01L33/00; (IPC1-7): C09K11/78; C09K11/08; H01L33/00

- European:

Application number: JP20030160563 20030605

Priority number(s): JP20030160563 20030605

## Abstract of JP 2004359842 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a red light-emitting phosphor exhibiting high emission intensity at a wavelength of 400 to 410 nm and to provide a light-emitting device using the same. SOLUTION: The red light-emitting phosphor is represented by the compositional formula: Li<SB>y</SB>A<SB>(1-y)<SB>Eu<SB>x</SB>Sm<SB>(1-x)<SB>W<SB>2</SB>O<SB>8</SB>(1) or Li<SB>z</SB>A<SB>(1-z)<SB>EuW<SB>2</SB>O<SB>8</SB>(2) and emits light when excited with light of a wavelength of 350 to 420 nm. The light-emitting device uses the same. In formulae (1) and (2), A is at least one member selected from the group consisting of Na, K, Rb, and Cs; x is a positive number in the range: 0.8<=x<1; y is a positive number in the range: 0.4<=y<1; and z is a positive number in the range: 0.7<=z<1.; This phosphor has a heretofore unattainably high emission intensity at a wavelength of 400 to 410 nm and can provide a red-light-emitting device, a white- or neutral-color-emitting device when used in conjunction with a green light-emitting phosphor and a blue light-emitting phosphor, and especially a light-emitting device that emits red light or white or neutral-color light at high luminance by using a light-emitting device using an element in which the light emitting wavelength at which the external quantum efficiency is the highest is in the range of 400 to 410 nm. ; COPYRIGHT: (C) 2005, JPO&NCI|P

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-359842

(P2004-359842A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C09K 11/78  
C09K 11/08  
H01L 33/00

F 1

C09K 11/78  
C09K 11/08  
H01L 33/00

テーマコード(参考)

4H001  
5FO41

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2003-160563 (P2003-160563)

(22) 出願日

平成15年6月5日 (2003.6.5)

(71) 出願人

595015890  
株式会社ファインラバーリサーチ  
埼玉県さいたま市大宮区土手町2丁目7番  
2

(74) 代理人

100078304

弁理士 小島 駿司

(74) 代理人

100114513

弁理士 重松 沙織

(74) 代理人

100120721

弁理士 小林 克成

(72) 発明者

小田喜 勉

福島県西白河郡泉崎村大字泉崎字坊頭窪1  
番地 株式会社ファインラバーリサーチ内

最終頁に続く

(54) [発明の名称] 赤色発光蛍光体及び発光装置

## (57) 【要約】

【解決手段】波長が350～420nmの光により励起されて発光する下記組成式(1)又は下記組成式(2)

Li<sub>x</sub>A<sub>(1-x)</sub>Eu<sub>x</sub>Sm<sub>(1-x)</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8</sub>…(1)Li<sub>x</sub>A<sub>(1-x)</sub>EuW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>…(2)

(式中、AはNa、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、xは0.8≤x&lt;1、yは0.4≤y≤1、zは0.7≤z&lt;1を満たす正数である。)で表わされる赤色発光蛍光体及びこれを用いた発光装置。

【効果】本発明の赤色発光蛍光体は、400～410nmにおいて従来にない高い発光強度を示し、赤色発光装置又は緑色発光蛍光体、青色発光蛍光体と併用して白色若しくは中間色を表示する発光装置、特に外部量子効率が最も高い値を示す発光波長が400～410nmにある素子を用いた発光装置に用いることにより高輝度で赤色又は白色若しくは中間色を発光する発光装置が得られる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

波長が 350 ~ 420 nm の光により励起されて発光する赤色発光蛍光体であって、下記組成式 (1)

$$Li_y A_{(1-y)} Eu_x Sm_{(1-x)} W_2 O_8 \cdots (1)$$

(式中、A は Na, K, Rb 及び Cs からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、x は 0.8 ≤ x < 1 を満たす正数、y は 0.4 ≤ y ≤ 1 を満たす正数である。) で表わされるものであることを特徴とする赤色発光蛍光体。

## 【請求項 2】

上記組成式 (1) 中の x が 0.95 ≤ x < 1 を満たす正数であることを特徴とする請求項 10 記載の赤色発光蛍光体。

## 【請求項 3】

波長が 350 ~ 420 nm の光により励起されて発光する赤色発光蛍光体であって、下記組成式 (2)

$$Li_z A_{(1-z)} Eu W_2 O_8 \cdots (2)$$

(式中、A は Na, K, Rb 及び Cs からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、z は 0.7 ≤ z < 1 を満たす正数である。) で表わされるものであることを特徴とする赤色発光蛍光体。

## 【請求項 4】

波長が 350 ~ 420 nm の光を発光する半導体発光素子が封止材内に封止されてなる発光装置であって、上記封止材に請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の赤色発光蛍光体を分散させたことを特徴とする発光装置。 20

## 【請求項 5】

波長が 350 ~ 420 nm の光を発光する半導体発光素子が封止材内に封止されてなる発光装置であって、上記半導体発光素子から発光する光の光路上に請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の赤色発光蛍光体を含む蛍光層を設けたことを特徴とする発光装置。

## 【請求項 6】

上記半導体発光素子上又は封止材上に蛍光層を設けたことを特徴とする請求項 5 記載の発光装置。

## 【請求項 7】

上記蛍光層が上記赤色発光蛍光体を樹脂、ゴム、エラストマー又はガラスに分散してなるものであることを特徴とする請求項 6 記載の発光装置。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、350 ~ 420 nm の長波長紫外線又は短波長可視光線により励起され赤色に発光する赤色発光蛍光体及びその赤色発光蛍光体を用いた発光装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

発光ダイオード (LED : Light Emitting Diode) は、光を放射する半導体発光素子であり、電気エネルギーを紫外光、可視光、赤外光などに変換するものである。例えば、可視光を利用するものとしては、GaP、GaAsP、GaAlAs 等の発光材料で形成した半導体発光素子があり、これらを透明樹脂等で封止した LED ランプが広く使用されている。また、発光材料をプリント基板や金属リードの上面に固定し、数字や文字をかたどった透明樹脂ケースで封止したディスプレイ型の LED ランプなども多用されている。 40

## 【0003】

また、発光ダイオードは半導体素子であるため、寿命が長く、信頼性も高く、光源として用いた場合には、その交換作業も軽減できることから、携帯通信機器、パソコンコンピュータ周辺機器、OA 機器、家庭用電気機器、オーディオ機器、各種スイッチ、パックラ 50

イト用光源、掲示板等の各種表示装置などの構成部品として広く使用されている。

【0004】

このようなLEDランプは、各種の蛍光体粉末を、半導体発光素子を封止する透明樹脂中に含有させることにより、LEDランプから放射される光の色を変化させることができ、使用用途に応じて青色から赤色まで可視光領域の広い範囲の色を得ることができる。

【0005】

しかしながら、最近では、上記各種表示装置の色彩に対する需要者の要求が高まり、表示装置に微妙な色合いをより精密に再現できる性能が要求されると共に、1個のLEDランプにより白色や各種の中間色を発光させることができることが強く求められている。

10

【0006】

そのため、LEDランプの半導体発光素子の表面に、赤色、緑色、青色の各種蛍光体を塗布したり、LEDランプの封止材、コーティング材等に上記各種蛍光体を含有させたりすることにより、1個のLEDランプで白色や各種の中間色を表示できるように構成することも試行されている。

【0007】

このような蛍光体の中で、長波長紫外線又は短波長可視光線(350~420nm)で励起する蛍光体として、現在、主に使用されているものとしては、発光色が青色のBaMg<sub>2</sub>Al<sub>1.6</sub>O<sub>2.7</sub>:Eu、(Sr, Ca, Ba)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu、発光色が緑色のBaMg<sub>2</sub>Al<sub>1.6</sub>O<sub>2.7</sub>:Eu、Mn、Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn、発光色が赤色のY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu、3.5MgO·0.5MgF<sub>2</sub>·GeO<sub>2</sub>:Mnなどがあり、これらの発光蛍光体を適宜用いることにより広い範囲の発光色を得ることができる。

20

【0008】

しかしながら、上記赤色発光蛍光体には、青色、緑色発光蛍光体と比較して長波長紫外線及び短波長可視光線(350~420nm)に対する発光が弱いという問題がある。

【0009】

そのため、これらの波長の光を用いて白色系の発光色を得る場合、赤色発光蛍光体の割合を多くしなければならず、コストが高くなること、白色系の発光色は、赤色、緑色、青色の発光量のバランスを合わせることにより白色を得ることができるものであるから、白色系の発光色を得るためには、赤色の発光量に合わせて緑色及び青色の発光量を減らさざるを得ず、また、蛍光体の使用量にも上限があるため、得られる白色光の発光量が少なくなってしまい、高輝度の白色が得られないことなどが問題となっている。

30

【0010】

また、近年、長波長紫外線及び短波長可視光線領域の光を発光し、高輝度発光を可能とするLED素子として注目されているInGaN系素子(非特許文献1参照)は、外部量子効率が最も高い值を示す発光波長が400nm前後、特に400~410nm程度の波長にあることが報告されており、この範囲の波長において赤色光を高強度で発光できる赤色発光蛍光体が求められている。しかしながら、酸化物系化合物の電子対の励起エネルギーに対応する波長は紫外領域にあり、長波長紫外線及び短波長可視光線(350~420nm)の波長は蛍光体の吸収端と重なるため、これらの赤色発光蛍光体の350nmより長波長側での吸収強度は、波長が長くなるに従って急激に低下し、400nm以上の範囲ではかなり低くなってしまう。

40

【0011】

励起波長を長波長側へシフトさせた赤色発光蛍光体としては、例えば、ユーロピウムで付活された希土類酸化物蛍光体が特開平11-246857号公報(特許文献1)や特開2000-144130号公報(特許文献2)などにおいて提案され、また、本発明者らは、特開2003-41252号公報(特許文献3)において、EuとY、La、Gd及びLuからなる群より選ばれた少なくとも1種とを含む金属酸化物系の赤色発光蛍光体について報告しているが、これらの蛍光体の400nm以上の励起波長に対する発光強度は

50

十分なものとはなっていなかった。

【0012】

【特許文献1】

特開平11-246857号公報

【特許文献2】

特開20000-144130号公報

【特許文献3】

特開2003-41252号公報

【非特許文献1】

田口正常, 「LEDディスプレイ」, 照明学会誌, 社団法人照明学会, 2003年, 第8 107巻, 第1号, p. 42-47

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、400~410nmの波長において、高い発光強度を示す赤色発光蛍光体及びこれを用いた発光装置を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記問題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、波長が350~420nmの光により励起されて発光する赤色発光蛍光体であって、下記組成式(1)

$L_{1y} A_{(1-y)} E_u S_m_{(1-x)} W_z O_s \dots (1)$

(式中、AはN<sub>a</sub>, K, R<sub>b</sub>及びC<sub>s</sub>からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、xは0.8≤x<1を満たす正数、yは0.4≤y≤1を満たす正数である。)

で表わされる赤色発光蛍光体が、400~410nmの波長において従来にない高い発光強度を示すものであること、更に、上記組成式(1)中のxが0.95≤x<1を満たす正数である赤色発光蛍光体の場合、400~410nmの波長において従来にない高い発光強度を示すと共に、350~420nmの励起光に対して従来の蛍光体と同等又はそれ以上の発光強度を示すものであり、長波長紫外線から短波長可視光線の領域の広い範囲の波長に対して安定して高い強度で赤色を発光できるものであることを見出した。

【0015】

また、波長が350~420nmの光により励起されて発光する赤色発光蛍光体であって、下記組成式(2)

$L_{1z} A_{(1-z)} E_u W_z O_s \dots (2)$

(式中、AはN<sub>a</sub>, K, R<sub>b</sub>及びC<sub>s</sub>からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、zは0.7≤z<1を満たす正数である。)

で表わされる赤色発光蛍光体が、400~410nmの波長において従来にない高い発光強度を示すと共に、350~420nmの励起光に対して従来の蛍光体より高い発光強度を示すものであり、長波長紫外線から短波長可視光線の領域の広い範囲の波長に対して高い強度で赤色を発光できるものであることを見出した。

【0016】

更に、これらの赤色発光蛍光体を用いた赤色を表示する発光装置又は緑色発光蛍光体、青色発光蛍光体と併用して白色若しくは中間色を表示する発光装置は高輝度で発光する発光装置となり、特に、InGaN系素子等の外部量子効率が最も高い値を示す発光波長が400~410nm、特に405nm前後にある素子を用いた発光装置として有効であること、更に、上記組成式(1)で示され、式中のxが0.95≤x<1を満たす正数である赤色発光蛍光体又は上記組成式(2)で示される赤色発光蛍光体を用いた場合、励起波長が350~420nmの広い範囲において高い発光強度を示すため、発光素子の個体差による励起光の波長の変動の影響を受けにくく、例えば、緑色発光蛍光体、青色発光蛍光体と併用して上記波長の光を発光する半導体発光素子からの光により蛍光体を発光させて白色若しくは中間色を表示する場合、微妙な色合いをより精密に再現性よく、また高輝度で

20

30

40

50

表示することができることを見出し、本発明をなすに至った。

【0017】

即ち、本発明は、

【1】波長が350～420nmの光により励起されて発光する赤色発光蛍光体であって、下記組成式(1)

$L_i, A(i-y) Eu_x Sm(i-x) W_2 O_8 \dots (1)$

(式中、AはNa, K, Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、xは0.8≤x<1を満たす正数、yは0.4≤y≤1を満たす正数である。)

で表わされるものであることを特徴とする赤色発光蛍光体、

【2】上記組成式(1)中のxが0.95≤x<1を満たす正数であることを特徴とする 10

【1】記載の赤色発光蛍光体、

【3】波長が350～420nmの光により励起されて発光する赤色発光蛍光体であって、下記組成式(2)

$L_i, A(i-z) Eu W_2 O_8 \dots (2)$

(式中、AはNa, K, Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、zは0.7≤z<1を満たす正数である。)

で表わされるものであることを特徴とする赤色発光蛍光体、

【4】波長が350～420nmの光を発光する半導体発光素子が封止材内に封止される光発光装置であって、上記封止材に【1】乃至【3】のいずれかに記載の赤色発光蛍光体を分散させたことを特徴とする発光装置、

【5】波長が350～420nmの光を発光する半導体発光素子が封止材内に封止される光発光装置であって、上記半導体発光素子から発光する光の光路上に【1】乃至【3】のいずれかに記載の赤色発光蛍光体を含む蛍光層を設けたことを特徴とする発光装置、

【6】上記半導体発光素子上又は封止材上に蛍光層を設けたことを特徴とする【5】記載の発光装置、及び

【7】上記蛍光層が上記赤色発光蛍光体を樹脂、ゴム、エラストマー又はガラスに分散してなるものであることを特徴とする【6】記載の発光装置を提供する。

【0018】

以下、本発明について更に詳述する。

まず、本発明の赤色発光蛍光体の第1の態様について説明する。この第1の態様の赤色発光蛍光体は、波長が350～420nmの光により励起されて発光する赤色発光蛍光体であり、下記組成式(1)

$L_i, A(i-y) Eu_x Sm(i-x) W_2 O_8 \dots (1)$

(式中、AはNa, K, Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、xは0.8≤x<1を満たす正数、yは0.4≤y≤1を満たす正数である。)

で表わされるものである。

【0019】

本発明の第1の態様の赤色発光蛍光体において、上記組成式(1)で表される赤色発光蛍光体は、式中のyが0.4≤y≤1を満たす範囲となるように、Liと共に、Aで示されるNa, K, Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属、好ましくはNa及びKからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属、特に好ましくはNaを含有するものである。即ち、本発明の赤色発光蛍光体は、アルカリ金属として、Liのみを含有するもの(y=1の場合)、並びにLiを含み、更に、Aで示されるNa, K, Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属、好ましくはNa及びKからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属、特に好ましくはNaを含有するもの(0.4≤y<1の場合)である。なお、上記組成式(1)中のyは0.4≤y≤1を満たす範囲であるが、このyの範囲(下限)は0.6以上、特に0.7以上であることが好ましく、またyの範囲(上限)は1未満、特に0.9以下であることが好ましい。

20

30

40

50

## 【0020】

また、本発明の第1の態様の赤色発光蛍光体は、Eu (ユロビウム) と共にSm (サマリウム) を含むものであり、上記組成式(1)で表されるものであるが、このようなものとしては、例えば、下記組成式(3)、



で表される金属酸化物の結晶中のEu (Euイオン) サイトの一部がSm (Smイオン) で置換された構造のもの、また、上記組成式(1)中のAで示されるアルカリ金属を含むする場合 (0.4 ≤ y < 1の場合) は、更に結晶中のLi (Liイオン) サイトの一部がAで示されるアルカリ金属 (Aで示されるアルカリ金属のイオン) で置換された構造のものが挙げられる。結晶中にEuとSmとを共存させることにより、4000~410nm、特に405nm前後の励起光で高強度の赤色発光を示す赤色発光蛍光体となり、更に結晶中にLiとNaとを共存させることにより、特に高強度の赤色発光を示す赤色発光蛍光体となる。

10

## 【0021】

更に、EuとSmとの比は上記組成式(1)中のxが0.8 ≤ x < 1、好ましくは0.9 ≤ x < 1を満たす正数 (EuイオンからSmイオンへの置換率Rが0 < R ≤ 20at%、好ましくは0 < R ≤ 10at%) となる比率である。xの値が0.8未満の場合 (置換率Rが20%を超える場合) は、上記した4000~410nm、特に405nm前後の励起光による十分な赤色発光が得られない。

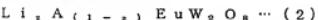
## 【0022】

本発明の第1の態様の赤色発光蛍光体においては、更に、上記組成式(1)中のxが0.95 ≤ x < 1、特に0.96 ≤ x < 1、とりわけ0.96 ≤ x ≤ 0.98を満たす正数 (EuイオンからSmイオンへの置換率Rが0 < R ≤ 5at%、特に0 < R ≤ 4at%、とりわけ2 ≤ R ≤ 4at%) であることが好ましい。x (置換率R) がこの範囲を満たす場合、この赤色発光蛍光体は、4000~410nm、特に405nm前後の励起光により、特に高強度の赤色発光を示す赤色発光蛍光体となる上に、3500~420nmの範囲の励起光に対して (即ち、4000~410nmよりも広い範囲の励起光に対しても) 従来の蛍光体と同等又はそれ以上の発光強度を示すものとなり、励起波長が350~420nmの広い範囲において高い発光強度を示す極めて優れた赤色発光蛍光体となるため好ましい。

20

## 【0023】

次に、本発明の赤色発光蛍光体の第2の態様について説明する。この第2の態様の赤色発光蛍光体は、波長が350~420nmの光により励起されて発光する赤色発光蛍光体であり、下記組成式(2)



(式中、AはNa、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、zは0.7 ≤ z < 1を満たす正数である。)

で表わされるものである。

30

## 【0024】

本発明の第2の態様の赤色発光蛍光体において、上記組成式(2)で表される赤色発光蛍光体は、式中のzが0.7 ≤ z < 1を満たす範囲となるように、Liと共に、Aで示されるNa、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属、好ましくはNa及びKからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属、特に好ましくはNaを含有するものである。なお、上記組成式(2)中のzは0.7 ≤ z < 1を満たす範囲であるが、このzの範囲(下限)は0.8以上であることが好ましく、またzの範囲(上限)は0.99以下、特に0.95以下であることが好ましい。

40

## 【0025】

また、本発明の第2の態様の赤色発光蛍光体は、アルカリ金属としてLiと共に上記組成式(2)中のAで示されるアルカリ金属を含むものであり、上記組成式(2)で表されるものであるが、このようなものとしては、例えば、下記組成式(3)、



50

で表される金属酸化物の結晶中の  $\text{Li}$  ( $\text{Li}$  イオン) サイトの一部が  $\text{A}$  で示されるアルカリ金属 ( $\text{A}$  で示されるアルカリ金属のイオン) で置換された構造のものが挙げられる。結晶中に  $\text{Li}$  と  $\text{Na}$  とを共存させることにより、400~410 nm、特に 405 nm 前後の励起光で高強度の赤色発光を示す赤色発光蛍光体となる。

【0026】

本発明において、赤色発光蛍光体は、原料として、赤色発光蛍光体を構成する元素を含む酸化物、炭酸塩など、例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W}_2\text{O}_5$  等を、焼成後に上記組成式 (1) 又は組成式 (2) で示される所定の組成となるように化学量論比で配合し、ボールミル等で混合して得た原料混合物を焼成し、必要に応じて水洗、粉碎、筋分けして得ることができる。

【0027】

焼成の方法は、蛍光体として用いられる金属酸化物の製造に用いられる従来公知の方法を適用することが可能であり、特に限定されないが、例えばアルミナ製坩埚中に上記原料混合物を入れて、電気炉等の焼成炉で施成して製造する方法が採用し得る。この場合、焼成温度は 800~1,000°C、特に 850~900°C であることが好ましく、また、焼成時間は 30 分~48 時間、特に 2~12 時間であることが好ましい。

【0028】

更に、本発明においては、上記組成式 (1) 又は組成式 (2) で表わされる赤色発光蛍光体の、式中のアルカリ金属元素、即ち、 $\text{Li}$  及び / 又は  $\text{A}$  ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  及び  $\text{Cs}$  からなる群) により選ばれる少なくとも 1 種) の一部が、共付活剤として添加される  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  及び  $\text{Ba}$  からなる群) により選ばれる少なくとも 1 種) で置換されたものも好適である。この場合の置換率は、 $\text{Li}$  及び  $\text{A}$  ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  及び  $\text{Cs}$ ) の總量に対する  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  及び  $\text{Ba}$  の總量の比で 0.5 (原子比) 未満、好ましくは 0.3 (原子比) 以下、更に好ましくは 0.2 (原子比) 以下、特に好ましくは 0.1 (原子比) 以下であることが好ましい。また、この場合、置換率の下限は特に限定されるものではないが、好ましくは 0.01 (原子比) 以上、更に好ましくは 0.05 (原子比) 以上である。

【0029】

次に、本発明の発光装置について説明する。

まず、本発明の発光装置の第 1 の態様について説明する。この第 1 の態様の発光装置は、波長が 350~420 nm の光を発光する半導体発光素子が封止材内に封止されてなる発光装置であって、上記封止材に上述した本発明の赤色発光蛍光体を分散させたものである。

【0030】

具体的には、図 1 に示されるような、リード 1, 2、波長が 350~420 nm の光を発光する半導体発光素子 3、半導体発光素子 3 とリード 2 とを電気的に接続するリード細線 4 を、封止材 5 で砲弾型に封止した構造の、いわゆる砲弾タイプの発光ダイオードや、図 2 に示されるような、上面が開口した箱形の発光体收容部材 6 の内底から一对のリード 1, 2 を発光体收容部材 6 の外部へ延出し、この発光体收容部材 6 の内部に波長が 350~420 nm の光を発光する半導体発光素子 3 やリード細線 4, 4 を収容し、これらを接続して発光体收容部材 6 内部を封止材 5 で封止した構造の、いわゆるチップ型の発光ダイオードなどの封止材 5 中に、本発明の赤色発光蛍光体を分散させたものが挙げられる。

【0031】

この場合、封止材 5 中に上述した本発明の赤色発光蛍光体のみを分散させれば、高輝度の赤色を発光する発光装置となり、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$  :  $\text{Eu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  :  $\text{Mn}$  等の緑色発光蛍光体、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$  :  $\text{Eu}$ , ( $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ )<sub>6</sub> ( $\text{PO}_4$ )<sub>3</sub>  $\text{Cl}$  :  $\text{Eu}$  等の青色発光蛍光体と共に分散させれば、高輝度の白色又は中間色を発光する発光装置となる。これらいずれの発光装置においても、赤色発光蛍光体として本発明の赤色発光蛍光体以外の赤色発光蛍光体、例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  :  $\text{Eu}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  :  $\text{Eu}$ , 3.5  $\text{MgO}$  · 0.5  $\text{MgF}_2$  ·  $\text{GeO}_2$  :  $\text{Mn}$  等を添加することが可能である。

## 【0032】

なお、この発光装置は、半導体発光素子等を封止する際に、樹脂、ゴム、エラストマー、ガラスなどの封止材材料に蛍光体を混合して封止することにより製造することができる。特に、複数種の蛍光体を用いる場合、本発明の赤色発光蛍光体は、一般的な蛍光体に比べ、真比重が高いため封止材料と混合したときに他の蛍光体よりも速く沈降して色むらを引き起こすおそれがある。そのため、本発明の赤色発光蛍光体は、粘度の高いもの、例えば、チキソトロピー調整剤で粘度を調整したシリコーンゴム組成物、シリコーン樹脂組成物などに混合し、これを硬化させる方法で封止材中に分散させることができ。また、封止材中には色調変換材料として上述した蛍光体の他に、顔料、染料、擬似顔料などを添加してもよい。

10

## 【0033】

次に、本発明の発光装置の第2の態様について説明する。この第2の態様の発光装置は、波長が350～420nmの光を発光する半導体発光素子が封止材内に封止されてなる発光装置であって、上記半導体発光素子から発光する光の光路上に上述した本発明の赤色発光蛍光体を含む蛍光層を設けたものである。

## 【0034】

このようなものとしては、例えば、半導体発光素子上又は封止材上に本発明の赤色発光蛍光体を含む蛍光層を設けたものが挙げられ、具体的には、図3に示されるような、リード1、2、波長が350～420nmの光を発光する半導体発光素子3、半導体発光素子3とリード2と共に封止材5で抱弾型に封止した構造の、いわゆる抱弾タイプの発光ダイオードの半導体発光素子3上に蛍光層7を設けて半導体発光素子3等と共に封止したもの、図4に示されるような上面が開口した箱形の発光体收容部材6の内底から一対のリード1、2を発光体收容部材6の外部へ延出し、この発光体收容部材6の内間に波長が350～420nmの光を発光する半導体発光素子3やリード線4、4を収容し、これらを接続して、発光体收容部材6内部を封止材5で封止した構造の、いわゆるチップ型の発光ダイオードの半導体発光素子3上に蛍光層7を設けて半導体発光素子3等と共に封止したもの、図5に示されるような抱弾タイプの発光ダイオードの封止材5上に封止材5を被覆するように蛍光層7を設けたもの、図6に示されるようなチップ型の発光ダイオードの封止材5上に蛍光層7を設けたものが挙げられる。なお、図5、図6中の蛍光層以外の構成は図1、図2に各々示される構成と同様であるため説明を省略する。

20

## 【0035】

また、上述したような、蛍光層を発光ダイオード内部に又は発光ダイオードと隣接して設けたいわゆる透過型のものに限らず、図7に示されるように、蛍光層7を発光ダイオード8から離する位置に設けると共に、この蛍光層7から発光した光を反射板9で反射させるいわゆる反射型の発光装置も挙げられる。また、図5、図6に示されるような封止材上に蛍光層を設けた発光装置の蛍光層を、更に封止材で封止することも可能である。

30

## 【0036】

この場合、蛍光層中に上述した本発明の赤色発光蛍光体のみを分散させれば、高輝度の赤色を発光する発光装置となり、 $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu$ 、 $Mn$ 、 $Zn_2GeO_4 : Mn$ 等の緑色発光蛍光体、 $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu$ 、 $(Sr, Ca, Ba)_5(PO_4)_3$ 、 $Cl : Eu$ 等の青色発光蛍光体と共に分散させれば、高輝度の白色又は中間色を発光する発光装置となる。これらいずれの発光装置においても、赤色発光蛍光体として本発明の赤色発光蛍光体以外の赤色発光蛍光体、例えば、 $Y_2O_3S : Eu$ 、 $La_2O_3S : Eu$ 、 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2 : Mn$ 等を添加することが可能である。

40

## 【0037】

なお、蛍光層を半導体発光素子上に設ける場合は、蛍光体をそのまま用いてもバインダーと共に混合して用いてもよい。この場合、図3、図4に示されるように、蛍光層は半導体発光素子と共に封止材中に封止されることとなる。

50

## 【0038】

一方、螢光層を封止材上に設ける場合、赤色発光螢光体を透光性の樹脂、ゴム、エラストマー又はガラス、特にシリコーン樹脂又はシリコーンゴムに分散させて用いることが好ましい。特に、複数種の螢光体を螢光層に分散させる場合、上述した封止材に本発明の赤色発光螢光体を分散させる場合と同様、チキソトロピー調整剤で粘度を調整したシリコーンゴム組成物、シリコーン樹脂組成物などに混合し、これを硬化させる方法で螢光層中に分散させることができが好ましい。また、螢光層は、螢光体を混合して1層としたものでも、螢光体をいくつかの層にわけて積層したものでもよい。また、螢光層中には色調変換材料として上述した螢光体の他に、顔料、染料、擬似顔料などを添加してもよい。

## 【0039】

10

本発明の発光装置は、赤色発光螢光体として上記組成式(1)又は上記組成式(2)で示される赤色発光螢光体を用いているため、InGaN系素子等の外部量子効率が最も高い値を示す発光波長が4000~4100nm、特に4050nm前後にある素子を用いた発光装置として好適である。特に、上記組成式(1)で示され、式中のxが0、9.5≤x<1を満たす正数である赤色発光螢光体又は上記組成式(2)で示される赤色発光螢光体を用いた発光装置は、励起波長が3500~4200nmの広い範囲において高い発光強度を示すため、発光素子の個体差による励起光の波長の変動の影響を受けにくく、例えば、緑色発光螢光体、青色発光螢光体と併用して上記波長の光を発光する半導体発光素子からの光により螢光体を発光させて白色若しくは中間色を表示する場合、微妙な色合いをより精密に再現性よく、また高輝度で表示することができるところから好ましい。

20

## 【0040】

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 【0041】

## 【実施例1】

螢光体構成原料として、表1に示すように、WO<sub>3</sub>粉末を7.8112g、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を2.9346g、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を0.0294g、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末を0.6224g各々秤量し、これらをポールミルで均一に混合して原料混合物とした。

## 【0042】

30

次に、得られた原料混合物を、アルミナ製坩埚に入れ900℃の温度で6時間焼成した。得られた焼成物を純水にて十分洗浄して不要な可溶成分を除去し、その後、ポールミルにより細かく粉碎し、細分け(目開き53μm)してLiEu<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8</sub>で示される組成の赤色発光螢光体を得た。

## 【0043】

この赤色発光螢光体について、380nm、395nm及び405nm励起下において小型分光光度計FP-750(日本分光(株)製)で各々の励起波長における発光強度を測定した。結果を表1及び図8に示す。

## 【0044】

40

## 【実施例2~6】

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末及びSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の量を表1に示すようにした以外は、実施例1と同様の方法で赤色発光螢光体(LiEu<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (実施例2)、LiEu<sub>0.97</sub>Sm<sub>0.03</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (実施例3)、LiEu<sub>0.96</sub>Sm<sub>0.04</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (実施例4)、LiEu<sub>0.95</sub>Sm<sub>0.05</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (実施例5)、LiEu<sub>0.90</sub>Sm<sub>0.10</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (実施例6))を得、実施例1と同様に発光強度を測定した。結果を表1及び図8に示す。また、実施例3で得られた赤色発光螢光体のX線回折パターンを図9に、実施例6で得られた赤色発光螢光体のX線回折パターンを図10に示す。

## 【0045】

## 【実施例7】

螢光体構成原料として、表1に示すように、WO<sub>3</sub>粉末を7.8112g、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉 50

末を2.8456g、 $Sm_2O_3$ 粉末を0.1175g、 $Na_2CO_3$ 粉末を0.2679g、 $Li_2CO_3$ 粉末を0.4357g各々秤量し、これらをポールミルで均一に混合して原料混合物とした。

## 【0046】

次に、得られた原料混合物を、アルミナ製坩埚に入れ900°Cの温度で6時間焼成した。得られた焼成物を純水にて十分洗浄して不要な可溶成分を除去し、その後、ポールミルにより細かく粉砕し、篩分け（目開き53μm）して $Li_{0.7}Na_{0.3}Eu_{0.96}Sm_{0.04}W_2O_8$ で示される組成の赤色発光蛍光体を得た。

## 【0047】

この赤色発光蛍光体について、380nm、395nm及び405nm励起下において小型分光蛍光光度計FP-750（日本分光（株）製）で各々の励起波長における発光強度を測定した。結果を表1に示す。

## 【0048】

## 【比較例1】

$Eu_2O_3$ 粉末の量を表1に示すようにし、 $Sm_2O_3$ 粉末を配合しなかった以外は、実施例1と同様の方法で $Li_1EuW_2O_8$ で示される組成の赤色発光蛍光体を得、実施例1と同様に発光強度を測定した。結果を表1及び図8に示す。また、この赤色発光蛍光体の励起スペクトルを図9に、X線回折パターンを図10に示す。

## 【0049】

## 【表1】

	実施例							比較例 1
	1	2	3	4	5	6	7	
配合量	$WO_3$ [g]	7.8112	7.8112	7.8112	7.8112	7.8112	7.8112	7.8112
	$Eu_2O_3$ [g]	2.9346	2.9049	2.8753	2.8456	2.8160	2.6678	2.8456
	$Sm_2O_3$ [g]	0.0294	0.0588	0.0881	0.1175	0.1469	0.2938	0.1175
	$Na_2CO_3$ [g]	0	0	0	0	0	0.2679	0
	$Li_2CO_3$ [g]	0.6224	0.6224	0.6224	0.6224	0.6224	0.4357	0.6224
Sm置換率 [at%]	1	2	3	4	5	10	4	0
発光強度	380nm	448	492	581	555	451	276	620
	395nm	477	498	580	562	472	285	607
	405nm	193	261	360	378	332	221	396

発光強度:Sm置換率0%（比較例1）の405nmの発光強度を100としたときの相対値

## 【0050】

表1及び図8、9から本発明の第1の態様の赤色発光蛍光体の一例である実施例1～7の赤色発光蛍光体が405nmの波長において従来にない高い発光強度を示すものであることがわかる。また、上記組成式（1）中のxが0.95≤x<1の範囲にある実施例1～5及び実施例7は350～420nmの広い範囲の波長において、比較例1で示す従来のものと同等又はそれ以上の発光強度を示すものであり、特に、上記組成式（1）中のAとしてN<sub>x</sub>を含有し、yが0.7である実施例7は350～420nmの広い範囲の波長において、比較例1で示す従来のものをはるかに超える高い発光強度を示すものであることがわかる。

## 【0051】

更に、図10に示されるように、Smを最も多く含有する実施例6の赤色発光蛍光体のX

線回折パターンが  $\text{LiEuW}_2\text{O}_8$  と同様の X 線回折パターンを示すこと (S m に由来するピークが出現していないこと) から、本発明の赤色発光蛍光体が、下記式 (4)

$\text{LiEuW}_2\text{O}_8 \dots (4)$

で表される  $\text{Eu}$  を含む金属酸化物の結晶中の  $\text{Eu}$  ( $\text{Eu}$  イオン) サイトの一部が S m ( $\text{Sm}$  イオン) に置換された構造を有しているものであることが支持される。

【0052】

【実施例 8】

蛍光体構成原料として、表 2 に示すように、 $\text{WO}_3$  粉末を 7.8112 g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粉末を 2.9346 g,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末を 0.1786 g,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉末を 0.4979 g 各々秤量し、これらをポールミルで均一に混合して原料混合物とした。

10

【0053】

次に、得られた原料混合物を、アルミニナ製坩埚に入れ 900 °C の温度で 6 時間焼成した。得られた焼成物を純水にて十分洗浄して不要な可溶成分を除去し、その後、ポールミルにより細かく粉砕し、筋分け (目開き 53  $\mu\text{m}$ ) して  $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{EuW}_2\text{O}_8$  で示される組成の赤色発光蛍光体を得た。

【0054】

この赤色発光蛍光体について、380 nm, 395 nm 及び 405 nm 勵起下において小型分光光度計 F P - 750 (日本分光 (株) 製) で各々の励起波長における発光強度を測定した。結果を表 2 に比較例 1 の結果と共に示す。また、得られた赤色発光蛍光体の励起スペクトルを図 1 に比較例 1 のスペクトルと共に示す。

20

【0055】

【表 2】

	実施例 8	比較例 1
配合量	$\text{WO}_3$ [g]	7.8112
	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ [g]	2.9346
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ [g]	0.1786
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ [g]	0.4979
Na置換率 [at%]	20	0
発光強度	380nm	579
	395nm	596
	405nm	114
		496

30

発光強度:Na置換率0% (比較例1)の405 nmの発光強度を100としたときの相対値

40

【0056】

表 2 及び図 1 から本発明の第 2 の態様の赤色発光蛍光体の一例である実施例 8 の赤色発光蛍光体が 405 nm の波長において従来にない高い発光強度を示すと共に、350 ~ 420 nm の広い範囲の波長において、比較例 1 で示す従来のものより高い発光強度を示すものであることがわかる。

【0057】

【発明の効果】

以上のように、本発明の赤色発光蛍光体は、400 ~ 410 nm、特に 405 nm 前後の波長において従来にない高い発光強度を示すものであり、赤色を表示する発光装置又は緑

50

色発光蛍光体、青色発光蛍光体と併用して白色若しくは中間色を表示する発光装置、特に、InGaN系素子等の外部量子効率が最も高い値を示す発光波長が400～410nm、特に405nm前後にある素子を用いた発光装置に用いることにより高輝度で赤色又は白色若しくは中間色を発光する発光装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光学装置の一例を示す図であり、砲弾型の発光ダイオードの封止材に本発明の赤色発光蛍光体を分散させた発光装置を示す断面図である。

【図2】本発明の光学装置の一例を示す図であり、チップ型の発光ダイオードの封止材に本発明の赤色発光蛍光体を分散させた発光装置を示す断面図である。

【図3】本発明の光学装置の一例を示す図であり、砲弾型の発光ダイオードの半導体発光素子上に本発明の赤色発光蛍光体を含む蛍光層を設けた発光装置を示す断面図である。 10

【図4】本発明の光学装置の一例を示す図であり、チップ型の発光ダイオードの半導体発光素子上に本発明の赤色発光蛍光体を含む蛍光層を設けた発光装置を示す断面図である。

【図5】本発明の光学装置の一例を示す図であり、砲弾型の発光ダイオードの封止材上に本発明の赤色発光蛍光体を含む蛍光層を設けた発光装置を示す断面図である。

【図6】本発明の光学装置の一例を示す図であり、チップ型の発光ダイオードの封止材上に本発明の赤色発光蛍光体を含む蛍光層を設けた発光装置を示す断面図である。

【図7】本発明の光学装置の一例を示す図であり、蛍光層を発光ダイオードから離する位置に設けると共に、この蛍光層から発光した光を反射させる発光装置を示す断面図である。 20

【図8】実施例1～6及び比較例1の赤色発光蛍光体の380nm、395nm及び405nmの励起光による発光強度をSmの置換率に対してプロットしたグラフである。

【図9】実施例3及び比較例1の赤色発光蛍光体の励起スペクトルである。

【図10】実施例6及び比較例1の赤色発光蛍光体のX線回折パターンである。

【図11】実施例8及び比較例1の赤色発光蛍光体の励起スペクトルである。

【符号の説明】

1, 2 リード

30

3 半導体発光素子

4 リード細線

5 封止材

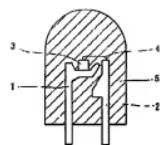
6 発光体収容部材

7 蛍光層

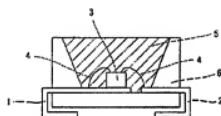
8 発光ダイオード

9 反射板

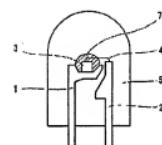
【図 1】



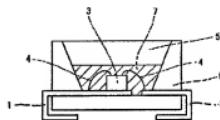
【図 2】



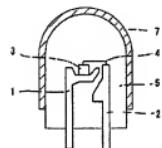
【図 3】



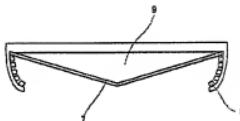
【図 4】



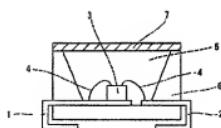
【図 5】



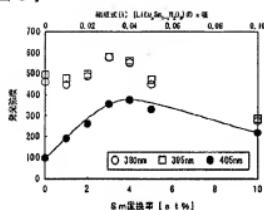
【図 7】



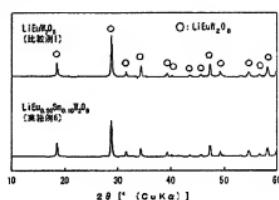
【図 6】



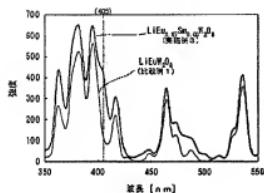
【図 8】



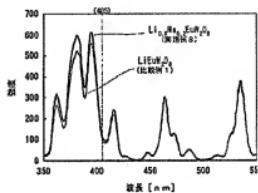
【図 10】



【図 9】



【図 11】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H001 CA04 XA03 XA08 XA11 XA19 XA37 XA55 XA62 XA63 XA74  
YA62 YA63  
5P041 AA04 AA11 CA40 CB36 DA43 DA45 DA47 DA55 DA71 DB01  
DB09 EE25 FF01